

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑪ Anmeldenummer: 87110185.3

⑪ Int. Cl. 4: **C08F 220/06** , **C08F 220/60** ,
C08F 8/32 , **C09C 3/04** ,
//C09D17/00,(C08F220/06,220:-
60),(C08F220/60,220:60)

⑫ Anmeldetag: 15.07.87

⑬ Priorität: 23.07.86 DE 3624813

⑬ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 24.02.88 Patentblatt 88/08

⑭ Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

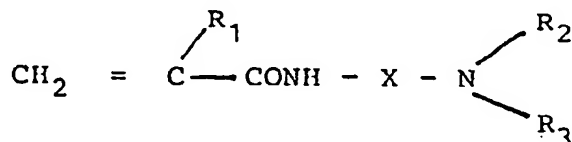
⑰ Anmelder: **Chemische Fabrik Stockhausen GmbH**
Bäckerpfad 25
D-4150 Krefeld(DE)

⑰ Erfinder: **Hartan, Hans-Georg, Dr.Dipl.-Chem.**
Vogelsang 171
D-4178 Kevelaer 4(DE)
 Erfinder: **Landscheidt, Alfons, Dr.Dipl.-Chem.**
Lefarthstrasse 11
D-4150 Krefeld(DE)

⑰ Vertreter: **Klöpsch, Gerald, Dr.-Ing.**
An Gross St. Martin 6
D-5000 Köln 1(DE)

⑮ **Amphotere wasserlösliche Polymere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Dispergierhilfsmittel.**

⑮ Die Erfindung betrifft amphotere wasserlösliche Polymere, die
 a) 90 bis 30 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure
 b) 10 bis 60 Gew.-% einer Verbindung der Formel



worin R₁ Wasserstoff oder den Methylrest, R₂ und R₃, die gleich oder verschieden sind, den Methyl-oder Ethylrest bedeuten und für X ein gegebenenfalls verzweigter Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen steht sowie gegebenenfalls bis 50 Gew.-% Acrylamidomethylpropan sulfonsäure und bis 10 Gew.-% einer weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindung enthalten, wobei das Molekulargewicht dieser Polymere, gemessen bei einem pH-Wert von 8,0, kleiner als 100 000 ist. Die Erfindung betrifft ferner das Verfahren zur Herstellung dieser Polymeren und ihre Verwendung als Mahlhilfs- bzw. Dispergiermittel zur Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Pigmentaufschlämmungen.

EP 0 256 312 A2

Amphotere wasserlösliche Polymere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Dispergierhilfsmittel

Die Erfindung betrifft amphotere wasserlösliche Polymere, das Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Dispergierhilfsmittel.

Füllstoffe für die Papierindustrie wie auch für einige andere Industriebereiche, wie z.B. die Lack- und Farbenindustrie, werden nicht nur in Pulverform, sondern auch als wäßrige Dispersion angeboten. Für den Einsatz von Füllstoffen in Form von Dispersionen sprechen ökonomische Gründe - Verzicht auf Trocknung - wie auch die Möglichkeit eines rationelleren Arbeitsablaufes bei der Papierherstellung. Des Weiteren entfällt das bisherige Staubproblem am Arbeitsplatz.

Die Herstellung von Füllstoffaufschlämmungen ist bekannt. Üblicherweise werden als Dispergiermittel niedermolekulare wasserlösliche Polymeren, die einen hohen Anteil an anionisch wirkenden Gruppen - z.B. Carboxylgruppen - tragen, eingesetzt. Handelsprodukte sind in vielen Fällen Homopolymerisate der Acrylsäure in Form ihres Natrium- oder Ammoniumsalzes.

In der DE-OS 31 23 732 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem als Dispergiermittel Copolymerisate aus Acrylsäure und Acrylamidomethylpropansulfonsäure verwendet werden. Es resultieren hochkonzentrierte wäßrige Pigmentanschlammungen, deren Viskosität bei Erhöhung der Temperatur nur wenig abfällt. Ein solches Verhalten ist speziell für den Mahlprozess günstig.

Die EP 0 035 640 beschreibt die Verwendung von oxalkylierten Fettammoniumsalzen als Dispergiermittel. Damit hergestellte Füllstoffaufschlämmungen zeichnen sich durch extrem hohe erreichbare Feststoffkonzentrationen von mehr als 75 % aus.

Die Verwendung einer Kombination eines anionischen Polymeren mit einem kationischen Polymeren zur Dispergierung von calciniertem Ton wird in der DE-OS 32 30 737 beschrieben. Als anionisches Polymer wird bevorzugt ein Säure enthaltendes, vernetztes acrylisches Emulsionscopolymer und als kationisches Polymer ein quarternäres Polyamin eingesetzt. Durch eine solche Dispergiermittelkombination wird eine verminderte Absetzung des Kaolins im Lagertank sowie eine Verringerung der besonders beim Kaolin sonst ausgeprägten Dilatanz erreicht.

In dem EP 0 129 329 werden wasserlösliche Copolymerisate zur Herstellung von Pigmentdispersionen verwendet, die Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen enthalten, wobei das Molekulargewicht zwischen 1000 und 5000 liegt und die Polydispersität des Copolymeren kleiner als 1,5 ist. Durch die geringe Polydispersität werden verbesserte Dispergiereigenschaften erhalten.

Calciumcarbonataufschlämmungen mit einem Anteil von wenigstens 87 % unter 2 µm Partikelgröße werden in der EP 0 108 842 beansprucht. Als Dispergiermittel werden Copolymerisate aus Acrylsäure und Acrylamidomethylpropansulfonsäure mit Molekulargewichten zwischen 1000 und 2000 eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Dispersionen zeichnen sich durch eine verbesserte Fließstabilität aus.

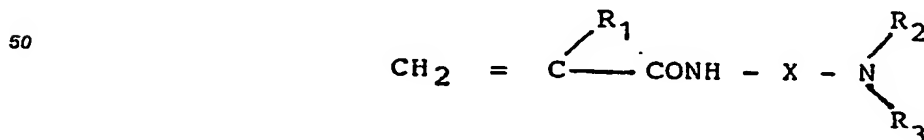
Bei allen Vorteilen zeigen konventionell, d.h. unter Zusatz von anionischen Dispergiermitteln hergestellte Füllstoffaufschlämmungen einen gravierenden Nachteil. In aller Regel werden bei der Papierherstellung zur Entwässerungsbeschleunigung und zur Zurückhaltung der Faser- und Füllstoffe Retentionsmittel eingesetzt. Diese Retentionsmittel sind zum größten Teil kationisch modifizierte Polyelektrolyte. Die kationischen Gruppen dieser Retentionsmittel reagieren mit polymergebundenen anionischen Gruppen unter Neutralisation, d.h. eine der Anzahl anionischer Gruppen äquivalente Menge an kationischen Gruppen wird gebunden und die für die Retentionswirkung erforderliche Anzahl an kationischen Gruppen dadurch reduziert.

Der hier beschriebene Effekt tritt ein, wenn eine mit anionischen Dispergiermitteln hergestellte Füllstoffaufschlämmung in der Papiermasse verwendet wird. Ein befriedigender Retentionseffekt kann dann nur durch eine drastische höhere Zugabemenge an Retentionsmitteln erreicht werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Dispergiermittel zur Herstellung von Füllstoffaufschlämmungen zur Verfügung zu stellen, die diesen retentionsschädlichen Effekt nicht zeigen.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch amphotere wasserlösliche Polymere, die Copolymerisate sind und

- 90 bis 30 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure
- 10 bis 60 Gew.-% einer Verbindung der Formel



worin R_1 Wasserstoff oder den Methylrest, R_2 und R_3 , die gleich oder verschieden sind, den Methyl oder Ethylrest bedeuten, und für X ein gegebenenfalls verzweigter Alkylenrest mit 1 bis 5 C-Atomen steht,

c) 0 bis 50 Gew.-% Acrylamidomethylpropansulfonsäure

d) 0 bis 10 Gew.-% einer anderen ethylenisch ungesättigten Verbindung einpolymerisiert enthalten und die ein Molekulargewicht, gemessen bei einem pH-Wert von 8,0 von kleiner als 100 000 aufweisen.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Polymeren ein Molekulargewicht von 500 bis 50 000 auf, bestimmt nach der Methode der Gelpermeationschromatographie.

Als Monomer b) können N-alkylsubstituierte Acrylamide oder Methacrylamide eingesetzt werden, die am Alkylrest eine tertiäre Aminogruppe tragen. Beispielfhaft seien genannt Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Dimethylamino-2,2-dimethyl propylacrylamid, Dimethylamino-2,2-dimethylpropylmethacrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid. Weiterhin kann als Monomer b) Acrylamid oder Methacrylamid eingesetzt werden, das nach der Polymerisation mit Formaldehyd und Dimethylamin zur entsprechenden Mannichbase umgesetzt wird.

Als Beispiel für das Monomer d) seien genannt Acrylamid, Acrylsäuremethylester, Hydroxypropylacrylat und Acrylnitril. Durch Monomere der Gruppe d) soll eine Modifikation der Eigenschaften der Copolymerisate erreicht werden.

Die erfindungsgemäßen Dispergiermittel können nach an sich bekannten Polymerisationsmethoden erhalten werden.

Vorzugsweise wird die Polymerisation der Monomeren in wässriger Lösung oder in Gemischen aus Wasser und mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln wie Alkohol, z.B. Isopropanol, durchgeführt. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit Hilfe von radikalischen Polymerisationskatalysatoren. Verwendet werden können Redoxsysteme und/oder thermisch zerfallende Radikalbildner vom Typ der Azoverbindungen wie z.B. Azoisobuttersäurenitril. Als Redoxsysteme eignen sich z.B. Kombinationen aus Wasserstoffperoxid, Salzen der Peroxydischwefelsäure oder tert. Butylhydroperoxid mit Natriumsulfit oder Natriumdithionit als Reduktionskomponente.

Zur Erzielung der erfindungsgemäßen Molekulargewichte unter 100 000 ist es sinnvoll, die Polymerisation in Gegenwart von Polymerisationsreglern durchzuführen. Dies können niedrige Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sein, vorzugsweise Isopropanol. Als Regler wirksam sind weiterhin Hydroxylammoniumsalze sowie Mercaptane, z.B. Mercaptoethanol oder Thioglykolsäure.

Die Copolymerisation kann so durchgeführt werden, daß man einen Teil des Monomergemisches vorlegt, die Copolymerisation startet und dann die Monomerenmischung stetig zudosiert. Die Temperatur bei der Copolymerisation kann in einem weiten Bereich schwanken. Je nach verwendeten Katalysatoren können Temperaturen zwischen 50°C und 200°C optimal sein. Möglich ist es auch, die Polymerisation am Siedepunkt des Lösungsmittels oder unter Druck bei darüberliegenden Temperaturen durchzuführen.

Oft kann es vorteilhaft sein, die Polymerisation unter adiabatischen Bedingungen durchzuführen. Der Polymerisationsstart erfolgt dann zweckmäßig bei niedrigen Temperaturen, z.B. bei 20°C. Die durch die freiwerdende Polymerisationswärme erreichte Endtemperatur hängt von den eingesetzten Monomeren und Konzentrationsverhältnissen ab und kann bei einem entsprechenden Druck z.B. bis 180°C betragen.

Der pH-Wert während der Copolymerisation kann in einem weiten Bereich schwanken. Vorteilhaft wird die Copolymerisation bei niedrigen pH-Werten durchgeführt, möglich sind jedoch auch pH-Werte über dem Neutralpunkt.

Nach der Polymerisation wird mit einer wäßrigen Base, z.B. Natronlauge, Ammoniak oder Kalilauge ein pH-Wert im Bereich von 5 bis 12, vorzugsweise 7 bis 8, eingestellt.

Die Copolymerisate werden zur Herstellung von konzentrierten Feststoffaufschlämmungen verwendet. Dabei kann das Polymer entweder direkt beim Mahlprozess oder nach dem Aufmahlen als Dispergiermittel zugegeben werden. Als Pigmente seien beispielsweise Kreide, Kaolin, Satinweiß, Titandioxid und Clay genannt. Bezogen auf Pigmente, betragen die Einsatzmengen der Copolymerisate 0,02 bis 1,0 %, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 %. Die Feststoffgehalte der Pigmentaufschlämmungen können je nach eingesetztem Pigment und seiner Partikelgröße und Größenverteilung bis zu 80 Gew.-% betragen.

Die mit den erfindungsgemäßen Copolymerisaten hergestellten Pigmentaufschlämmungen zeichnen sich durch eine gegenüber konventionellen Produkten auf Basis von Polyacrylaten deutlich verbesserte Lagerstabilität aus.

Die Pigmentaufschlämmungen werden bevorzugt bei der Papierherstellung eingesetzt. In der Regel werden die wäßrigen Pigmentdispersionen in den Papierdickstoff eindosiert. Nach Verdünnung auf ca. 0,5 % wird der Papierstoff dann mit dem Retentionsmittel versetzt und gelangt über den Stoffauflauf aus das Sieb der Papiermaschine. Beim Einsatz der Pigmentaufschlämmungen, die mit den neuartigen Dispergiermitteln hergestellt worden sind, wird im Vergleich zu konventionellen Produkten eine stark verbesserte Wirksamkeit der Retentionsmittel festgestellt. Dies gilt sowohl für die Faserstoff- wie auch für die Füllstoffretention.

Mit dem sog. Britt-Jar-Tester lassen sich die Vorgänge im Stoffauflauf und in der anschließenden Siebpartie einer Papiermaschine sehr gut simulieren. Während beim Einsatz von handelsüblichen Dispergiermitteln eine Verminderung der Retention um ca. 10 % festzustellen ist, wird bei den neuartigen Produkten die Retention nicht negativ beeinflusst.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert; Teile sind Gewichtsteile.

15 Herstellung der Copolymerisate

Copolymerisat 1

In eine Mischung aus 675 Teilen Wasser, 38 Teilen 37 %ige Salzsäure und 225 Teile Acrylsäure werden unter Rühren und Kühlen 62 Teile Dimethylaminopropylacrylamid eingetragen. Es stellt sich ein pH-Wert von 1,6 ein. Die Temperatur beträgt 20°C. Nun werden nacheinander 42 Teile 35 %iges Wasserstoffperoxid, 36 Teile Mercaptoethanol und 2 Teile 1%ige Eisen(II)-sulfatlösung in die Monomerenlösung eingerührt und dann der Rührer abgestellt. Die sofort beginnende Polymerisation macht sich in einem Temperaturanstieg bemerkbar. Nach ca. 2 Minuten wird die Endtemperatur von 95°C erreicht. Nun werden 4,5 Teile 35 %iges Wasserstoffperoxid und 2 Teile 40%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung in Wasser eingerührt. Man läßt eine Stunde nachreagieren und durch Zugabe von 269 Teilen 45 %ige Natronlauge stellt sich ein pH-Wert von 8,0 ein.

Die Viskosität des Produkts beträgt 30 mPa.s. Die Molekulargewichtsbestimmung mittels Gelpermeationschromatographie (GPG) ergab einen Wert von 920.

Copolymerisat 2

In eine Mischung aus 621 Teilen Wasser, 45 Teilen 37 %ige Salzsäure und 263 Teilen Acrylsäure werden unter Kühlen 72 Teile Dimethylaminopropylacrylamid eingetragen. Es stellt sich ein pH-Wert von 1,6 ein. Die Temperatur beträgt 20°C. Nun werden nacheinander 3 Teile 35 %iges Wasserstoffperoxid, 1 Teil Mercaptoethanol und 0,5 Teile 1 %ige Eisen(II)sulfatlösung in die Monomerenlösung eingerührt und dann der Rührer abgestellt. Die sofort beginnende Polymerisation macht sich in einem Temperaturanstieg bemerkbar. Nach ca. 8 Minuten wird die Endtemperatur von 95 °C erreicht. Nun werden 4,5 Teile 35 %iges Wasserstoffperoxid und 2 Teile 40 %ige Hydroxylaminhydrochloridlösung in Wasser eingerührt. Man läßt eine Stunde nachreagieren und stellt durch Zugabe von 309 Teilen 45 %ige Natronlauge einen pH-Wert von 8,0 ein. Die Viskosität des Produktes beträgt 9500 mPa.s. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab einen Wert von 44000.

Copolymerisat 3

In eine Mischung aus 603 Teilen Wasser, 72 Teilen 37 %ige Salzsäure und 210 Teilen Acrylsäure werden unter Kühlen 115 Teile Dimethylaminopropylmethacrylamid eingetragen. Es stellt sich ein pH-Wert von 1,6 ein. Die Temperatur beträgt 20°C. Nun werden nacheinander 19 Teile 35 %iges Wasserstoffperoxid, 5 Teile Mercaptoethanol und 0,5 Teile 1 %ige Eisen(II)sulfatlösung in die Monomerenlösung eingerührt und dann der Rührer abgestellt. Die sofort beginnende Polymerisation macht sich in einem Temperaturanstieg bemerkbar. Nach ca. 4 Minuten wird die Endtemperatur von 95 °C erreicht. Nun werden 4,5 Teile 35 %iges Wasserstoffperoxid und 2 Teile 40 %ige Hydroxylaminhydrochloridlösung in Wasser eingerührt. Man läßt eine Stunde nachreagieren und stellt durch Zugabe von 255 Teilen 45 %ige Natronlauge einen pH-Wert von 8,0 ein. Die Viskosität des Produktes beträgt 180 mPa.s. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab einen Wert von 6300.

Copolymerisat 4

In eine Mischung aus 592 Teilen Wasser, 90 Teilen 37%ige Salzsäure und 175 Teilen Acrylsäure werden unter Kühlen 144 Teile Dimethylamino-2,2-dimethylpropylacrylamid eingetragen. Es stellt sich ein pH-Wert von 1,6 ein. Die Temperatur beträgt 20°C. Nun werden nacheinander 28 Teile 35 %iges Wasserstoffperoxid, 24 Teile Mercaptoethanol und 1 Teil 1 %ige Eisen(II)sulfatlösung in die Monomerenlösung eingerührt und dann der Rührer abgestellt. Die sofort beginnende Polymerisation macht sich in einem Temperaturanstieg bemerkbar. Nach ca. 2 Minuten wird die Endtemperatur von 95 °C erreicht. Nun werden 4,5 Teile 35 %iges Wasserstoffperoxid und 2 Teile 40 %ige Hydroxylaminhydrochloridlösung in Wasser eingerührt. Man läßt eine Stunde nachreagieren und stellt durch Zugabe von 216 Teilen 45 %ige Natronlauge einen pH-Wert von 8,0 ein. Die Viskosität des Produktes beträgt 39 mPa.s. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab einen Wert von 1800.

15 Copolymerisat 5

In eine Mischung aus 580 Teilen Wasser, 107 Teilen 37 %ige Salzsäure und 140 Teilen Acrylsäure werden unter Kühlen 173 Teile Dimethylamino-2,2-dimethylpropylmethacrylamid eingetragen. Es stellt sich ein pH-Wert von 1,6 ein. Die Temperatur beträgt 20 °C. Nun werden nacheinander 28 Teile 35 %iges Wasserstoffperoxid, 24 Teile Mercaptoethanol und 1 Teil 1 %ige Eisen(II)sulfatlösung in die Monomerenlösung eingerührt und dann der Rührer abgestellt. Die sofort beginnende Polymerisation macht sich in einem Temperaturanstieg bemerkbar. Nach ca. 2 Minuten wird die Endtemperatur von 95°C erreicht. Nun werden 4,5 Teile 35 %iges Wasserstoffperoxid und 2 Teile 40 %ige Hydroxylaminhydrochloridlösung in Wasser eingerührt. Man läßt eine Stunde nachreagieren und stellt durch Zugabe von 174 Teilen 45 %ige Natronlauge einen pH-Wert von 8,0 ein. Die Viskosität des Produktes beträgt 88 mPa.s. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab einen Wert von 4700.

30 Copolymerisat 6

In eine Mischung aus 621 Teilen Wasser, 45 Teilen 37 %ige Salzsäure, 125 Teilen Acrylsäure, 50 Teilen Methacrylsäure und 200 Teilen Acrylamidomethylpropansulfonsäure werden unter Kühlen 72 Teile Dimethylaminopropylacrylamid eingetragen. Es stellt sich ein pH-Wert von 1,6 ein. Die Temperatur beträgt 20°C. Nun werden nacheinander 28 Teile 35 %iges Wasserstoffperoxid, 24 Teile Mercaptoethanol und ein Teil 1 %ige Eisen(II)sulfatlösung in die Monomerenlösung eingerührt und dann der Rührer abgestellt. Die sofort beginnende Polymerisation macht sich in einem Temperaturanstieg bemerkbar. Nach ca. 2 Minuten wird die Endtemperatur von 95 °C erreicht. Nun werden 4,5 Teile 35 %iges Wasserstoffperoxid und 2 Teile 40 %iges Hydroxylaminhydrochloridlösung in Wasser eingerührt. Man läßt eine Stunde nachreagieren und stellt durch Zugabe von 309 Teilen 45 %ige Natronlauge einen pH-Wert von 8,0 ein. Die Viskosität des Produkts beträgt 55 mPa.s. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab einen Wert von 2900.

Copolymerisat 7

In einem Reaktionskolben wurden 64 Teile Wasser, 10 Teile Acrylsäure, 10 Teile 38 %ige wäßrige Acrylamidlösung und 12 Teile 35 %iges Wasserstoffperoxid vorgelegt und auf 90°C erhitzt. In einem anderen Gefäß wurde ein Gemisch aus 155 Teilen 38 %ige wäßrige Acrylamidlösung und 177 Teilen Acrylsäure hergestellt und diese Lösung sodann unter Rühren über einen Zeitraum von ca. 1 Stunde in die wasserstoffperoxidhaltige Lösung eingetragen. Durch weitere Einlaufstutzen wurden 54 Teile Wasserstoffperoxid (35 %ig) und 12 g Hydroxylaminhydrochlorid (40 %ig in Wasser) proportional zur Monomermischung eindosiert. Die Temperatur wurde ständig bei 90°C gehalten. Nach Beendigung der Zugabe werden 4,5 Teile Wasserstoffperoxid (35 %ig) und 2 Teile Hydroxylaminhydrochloridlösung (40 %ig in Wasser) eingesprüht. Man läßt eine Stunde nachreagieren und stellt durch Zugabe von 229 Teilen 45 %ige Natronlauge auf einen pH-Wert von 8,0 ein.

55 Nach Abkühlen auf 20°C werden unter Rühren 99 Teile 40 %ige Dimethylaminhydrochlorid und 71,5 Teile 37 %iges Formalin zugegeben. Man läßt 15 Stunden nachreagieren. Die Viskosität des Produktes beträgt 38 mPa.s. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 1750.

Copolymerisat 8

Entsprechend der beim Copolymerisat 7 angegebenen Verfahrensweise werden 546 Teile Wasser, 329 Teile 38 %ige Acrylamidlösung und 125 Teile Acrylsäure umgesetzt. Die Neutralisation erfolgt mit 153 Teilen 45 %iger Natronlauge, für die anschließende Umsetzung zur Mannichbase werden 198 Teile 40 %iges Dimethylamin und 143 Teile 37 %iges Formalin eingesetzt. Die Viskosität des Produktes beträgt 32 mPa.s. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 1360.

10 Herstellung der Pigmentdispersionen

Allgemeine Vorschrift

In einem 400 ml-Becherglas werden 145 g Wasser mit der in der Tabelle angegebenen Menge Dispergiermittel (jeweils 100 %iges Polymerisat) versetzt und der pH-Wert auf 10,0 eingestellt. Unter Rühren mit einem Laborschnellrührer, der mit einer 30 mm großen Dissolverscheibe versehen ist. (Drehzahl 4000 UpM) werden 355 g einer fein aufgemahlenen Kreide (Teilchengröße 90 % kleiner 2µm) portionsweise eingestreut. Nach Eintragen der Gesamtmenge des Pigments wird noch 15 Minuten bei einer Drehzahl von 5000 UpM weitergerührt. Danach wird die Viskosität des Pigmentaufschlämmers bestimmt. Der Trock-
stoffgehalt beträgt 71 %.

25

30

35

40

45

50

55

Aufschlammung Nr.	Dispergiermittel Nr. Beispiel	Zusatz in % bez. auf Pigment	Viskosität mPa.s	pH-Wert
1	1	0,1	90	9,72
2	1	0,05	136	9,77
3	2	0,15	230	9,89
4	3	0,1	245	9,75
5	4	0,15	290	9,39
6	5	0,2	340	9,57
7	6	0,1	86,5	9,63
8	6	0,05	148	9,71
9	7	0,1	80	9,76
10	7	0,05	99	9,87
11	8	0,1	79	9,81
12	8	0,1	260	9,75
13	Vergleich	0,1	85	9,82

Retentionsversuche

Mit den bereits beschriebenen Dispergierhilfsmitteln und den daraus hergestellten Pigment-bzw. Füllstoff-Dispersionen wurden Retentionsversuche durchgeführt, und zwar nach dem in der Fachliteratur beschriebenen und anerkannten Britt-Jar-Dynamic Drainage/Retentions-Test durchgeführt. ("New methods for monitoring retention K.W. Britt, J.E. Unbehend Tappi, February 1976, Vol. 59, No. 2, S. 67-70")

Für die Retentionsversuche wurde eine Standard-Stoff-Zusammensetzung nach folgender Rezeptur verwendet:

Der Faserstoff bestand zu 70 % aus Langfaser-Cellulose und zu 30 % aus Kurzfaser-Cellulose. Dem Faserstoff wurden 20 % Füllstoff, in diesem Fall Kreide der Qualität Omya DX 1, zugegeben, wobei Kreide

- 5 entweder
 -ohne Dispergierhilfsmittel,
 -mit einem handelsüblichen anionischen Dispergierhilfsmittel (hier Polystabil S 312: Homopolymerisat aus Natriumacrylat, Molekulargewicht S 312)
 -oder mit einem der neuartigen Dispergierhilfsmittel
 10 vorbehandelt war.

- Bei der Verwendung von Kreide als Füllstoff war der pH-Wert des Papierstoffes auf etwa 7 bis 7,5 eingestellt (neutrale Arbeitsweise). Geprüft wurde die an dem Prüfstoff (Faserstoff einschließlich Füllstoff, 80 : 20 Gew.-%) sich ergebende Retention sowohl ohne Zusatz eines Retentionshilfsmittels als auch, und dies überwiegend, bei Zusatz eines bekannten kationischen polymeren Retentionshilfsmittels Praestol P 411 K:
 15 (Copolymerisat aus Acrylamid und einem Acrylsäureester, kationischer Anteil 25 Gew.-%): hiermit sollten eventuelle Wechselwirkungen zwischen den als Dispergierhilfsmittel eingesetzten Produkten und den verwendeten kationischen Retentionshilfsmitteln festgestellt werden.

- Die Durchführung der Britt-Jar-Test-Methode und die danach ermittelte Retention wird als Stand der Technik vorausgesetzt. Die Versuche wurden bei einer Rührerdrehzahl von 600 UpM durchgeführt. Der als
 20 "Retention" ausgewiesene Meßwert gibt an, wieviel % Masseanteile des eingesetzten Stoffes auf dem Sieb zurückgehalten werden, d.h. wie hoch der für die Blattbildung auf dem Sieb verbleibende Stoff-Masseanteil (in Gew.-%) ist.

Je höher dieser Wert liegt, umso besser ist die Retention, d.h. umso mehr Masse des eingesetzten Stoffes wird tatsächlich zum Papierblatt umgesetzt.

- 25 Es ist verständlich, daß bei Unverträglichkeit zwischen dem verwendeten Dispergierhilfsmittel und den zum Einsatz kommenden Retentionshilfsmitteln deren retendierende Wirkung gemindert wird: der Masseanteil des zurückgehaltenen Papierstoffes ist geringer, mit dem ablaufenden Wasser fließen erhebliche Masseanteile des Papierstoffes ab, die Blattbildung "verarmt".

- Bei den Retentionsversuchen hat sich gezeigt, daß bei dem üblicherweise verwendeten anionischen
 30 Dispergierhilfsmittel in den üblicherweise zur Anwendung kommenden Zugabekonzentrationen von 0,1 bis 0,2 % zur Einstellung eines stabilen Dispersionszustandes des Aufschlammers eine deutliche negative Beeinflussung der Wirkung des kationischen Retentionshilfsmittels gegeben ist, im Vergleich zum Einsatz der nicht dispergierten Kreide Omya DX1: Entsprechend den in Zahlentafel 1 aufgeführten Beispielen beträgt die Retention beim Einsatz einer nicht mit anionischem Dispergiermittel dispergierten Kreide in
 35 Abhängigkeit von der Zugabemenge am kationischen Retentionshilfsmittel zwischen 59,4 % und 66%. Bei Einsatz eines Kreideaufschlammers, der mit dem anionischen Dispergator Polystabil S 312 dispergiert wurde, ergibt sich eine Retention von nur 53,5 bzw. 63,2 Masse-%, d.h. die Werte liegen um ca. 10 Prozent niedriger. Hier ist eine eindeutige Wechselwirkung zwischen dem anionischen Dispergierhilfsmittel und dem kationischen Retentionshilfsmittel nachgewiesen, und zwar im Sinne einer deutlichen Verschlechterung des
 40 Retentionseffektes im Vergleich zur Verwendung einer nicht mit Dispergierhilfsmittel vorbehandelten Kreide.

45

50

55

Retentionsversuche

Beispiel Nr.	Pigmentaufschlammung aus Beispiel Nr.	Retention %	
		Zugabe 0,01 Gew.-%	Retentionsmittel 0,02 Gew.-%
1 + 2	1	59,2	72,6
3 + 4	2	59,6	74,1
5 + 6	4	60,1	72,6
7 + 8	5	58,8	72,4
9 + 10	6	59,3	72,0
11 + 12	7	59,7	73,1
13 + 14	8	60,1	73,4
15 + 16	9	58,9	72,2
17 + 18	10	58,3	73,0
19 + 20	11	60,3	72,6
21 + 22	12	58,7	73,1
23 + 24	13 (Vergleich)	53,5	63,2
25 + 26	Nullprobe	60,5 "	73,4

Nullprobe = ohne Dispergiermittel
Vergleich = mit Polystabil S 312 dispergiert (handelsübliche Polyacrylsäure)

Lagerversuche

Das Lagerverhalten der Kreideaufschlämungen wurde nach 28 Tagen beurteilt (Lagertemperatur: $20 \pm 5^\circ\text{C}$, unbewegte Lagerung), insbesondere

- 5 -die Schichtenbildung,
- die Beschaffenheit ("Aufrührbarkeit") des Bodensatzes bzw. der Suspension bei fehlendem Bodensatz durch Benoten (siehe Tabelle)

Tabelle: Benotung der Aufrührbarkeit

	Note	Kriterien
15	1	unveränderte Suspension
20	2	locker, leicht mit Glasstab (Länge: 20 cm, \varnothing 7 mm, abgerundet) aufrührbar; nach Einstechen und Herausziehen des Glasstabes läuft der Bodensatz bzw. die Suspension zusammen
25	3	mit dem Glasstab aufrührbar; nach Einstechen und Herausziehen des Glasstabes läuft der Bodensatz bzw. die Suspension nicht zusammen
30	4	mit dem Glasstab noch aufrührbar, stichfest
35	5	mit dem Glasstab nicht mehr aufrührbar, stichfest; mit dem Labordissolver (bei 5.000 min^{-1}) noch aufrührbar
40		
45	6	hart ("steinartig") weder mit dem Glasstab noch mit dem Labordissolver aufrührbar

-die Viskosität und der pH-Wert der Aufschlämung nach Aufrühren mit dem Labordissolver

- 50 Die mit den erfindungsgemäßen Dispergiernmitteln hergestellten Kreideaufschlämungen zeigten nur eine geringe Schichtenbildung, eine gute "Aufrührbarkeit" (Benotung : 2) und erwiesen sich als pH-stabil. Die Viskosität blieb weitestgehend unverändert.

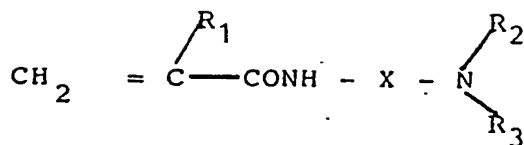
55

Beurteilung nach 28 Tagen

Aufschlammung Nr.	Schichtung in %	Auführbarkeit (Note)	Viskosität mPa.s	pH-Wert
1	8	2	92	9,75
2	6	2	131	9,75
3	5	2	225	9,93
4	9	2	248	9,82
5	5	2	295	9,47
6	7	2	325	9,48
7	8	2	82	9,68
8	6	2	143	9,79
9	5	2	86	9,83
10	7	2	104	9,87
11	4	2	78	9,77
12	6	2	242	9,63
13	16	5	87	9,87
(Vergleich)				

Ansprüche

1. Amphotere wasserlösliche Polymere, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- 90 bis 30 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure
 - 10 bis 60 Gew.-% einer Verbindung der Formel



5

worin R₁ Wasserstoff oder den Methylrest, R₂ und R₃, die gleich oder verschieden sind, den Methyl-oder Ethylrest bedeuten und für X ein gegebenenfalls verzweigter Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen steht

10

c) 0 bis 50 Gew.-% Acrylamidomethylpropansulfonsäure

d) 0 bis 10 Gew.-% einer anderen ethylenisch ungesättigten Verbindung einpolymerisiert enthalten und das Molekulargewicht, gemessen bei einem pH-Wert von 8,0 kleiner als 100 000 ist.

2. Polymere nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Molekulargewicht von 500 bis 50 000.

3. Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Monomer b) Dimethylaminopropylacrylamid oder Dimethylaminopropylmethacrylamid einpolymerisiert enthalten.

15

4. Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Monomer b) Dimethylamino-2,2-dimethylpropylacrylamid oder Dimethylamino-2,2-dimethylpropylmethacrylamid einpolymerisiert enthalten.

20

5. Verfahren zur Herstellung der Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomeren in wässriger Lösung oder in Gemischen aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel in Gegenwart von radikalischen Polymerisationskatalysatoren, sowie gegebenenfalls in Gegenwart von Polymerisationsreglern polymerisiert.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in einem Gemisch aus Wasser mit einem niedrigen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise Isopropanol durchführt.

25

7. Verfahren nach Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Copolymerisation nach der Startreaktion durch stetige Zudosierung der Monomerenmischung fortführt.

8. Verfahren nach Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation bei Temperaturen von 20°C startet und dann unter adiabatischen Bedingungen durchführt.

9. Verfahren nach Ansprüchen 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation bei Temperaturen zwischen 50 und 200°C durchführt.

30

10. Verfahren nach Ansprüchen 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation am Siedepunkt des Lösungsmittels oder bei höheren Temperaturen als dem Siedepunkt des Lösungsmittels unter Druck durchführt.

11. Verfahren nach Ansprüchen 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Polymerisation auf einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 12, vorzugsweise 7 bis 8 eingestellt wird.

35

12. Verfahren zur Herstellung der Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere b) Acrylamid oder Methacrylamid einpolymerisiert werden und daß nach der Polymerisation mit Formaldehyd und Dimethylamin zur entsprechenden Mannichbase umgesetzt wird.

13. Verwendung der Polymeren nach Ansprüchen 1 bis 4, als Mahlhilfsmittel und/oder Dispergiermittel zur Herstellung hochkonzentrierter wässriger Aufschlämmungen von Pigmenten und Füllstoffen.

40

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Pigment Calciumcarbonat eingesetzt wird.

15. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Pigment Kaolin eingesetzt wird.

16. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Pigmentaushlämmung einen pH-Wert im alkalischen Bereich aufweist.

45

50

55

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: 87110185.3

⑤① Int. Cl.⁴: **C08F 220/06** , **C08F 220/60** ,
C08F 8/32 , **C09C 3/04** ,
 //C09D17/00,(C08F220/06,220:-
 60),(C08F220/60,220:60)

②② Anmeldetag: 15.07.87

③③ Priorität: 23.07.86 DE 3624813

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 24.02.88 Patentblatt 88/08

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑥⑥ Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
 Recherchenberichts: 08.06.88 Patentblatt 88/23

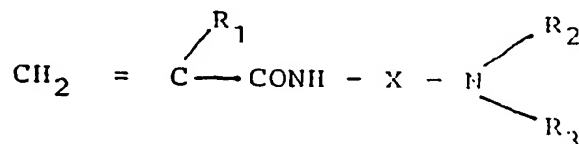
⑦① Anmelder: **Chemische Fabrik Stockhausen GmbH**
Bäkerpfad 25
D-4150 Krefeld(DE)

⑦② Erfinder: **Hartan, Hans-Georg, Dr.Dipl.-Chem.**
Vogelsang 171
D-4178 Kevelaer 4(DE)
 Erfinder: **Landscheidt, Alfons, Dr.Dipl.-Chem.**
Lefarthstrasse 11
D-4150 Krefeld(DE)

⑦④ Vertreter: **Klöpsch, Gerald, Dr.-Ing.**
An Gross St. Martin 6
D-5000 Köln f(DE)

⑤④ **Amphotere wasserlösliche Polymere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Dispergierhilfsmittel.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft amphotere wasserlösliche Polymere, die
 a) 90 bis 30 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure
 b) 10 bis 60 Gew.-% einer Verbindung der Formel



worin R_1 Wasserstoff oder den Methylrest, R_2 und R_3 , die gleich oder verschieden sind, den Methyl- oder Ethylrest bedeuten und für X ein gegebenenfalls verzweigter Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen steht sowie gegebenenfalls bis 50 Gew.-% Acrylamidomethylpropansulfonsäure und bis 10 Gew.-% einer weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindung enthalten, wobei das Molekulargewicht dieser Polymere, gemessen bei einem pH-Wert von 8,0, kleiner als 100 000 ist. Die Erfindung betrifft ferner das Verfahren zur Herstellung dieser Polymeren und ihre Verwendung als Mahlhilfs- bzw. Dispergiermittel zur Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Pigmentaufschlämmungen.

EP 0 256 312 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 0185

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	DE-A-3 047 688 (BASF) * Ansprüche 1-5 *	1-4	C 08 F 220/06 C 08 F 220/60 C 08 F 8/32 C 09 C 3/04 C 09 D 17/00 //
X	FR-A-1 540 020 (GEVAERT-AGFA) * Anspruch 1 *	13-16	(C 08 F 220/06 C 08 F 220:60) (C 08 F 220/60 C 08 F 220:06)
X	CH-A- 479 636 (CIBA) * Anspruch *	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 08 F C 09 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23-02-1988	Prüfer CAUWENBERG C. L. M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPD FORM 1501 (11.82) (10/40)